



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0813050-7 A2



(22) Data do Depósito: 21/07/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 29/01/2009

(54) Título: "MÉTODO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUÍDO BASE ÁGUA E FORMULAÇÃO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUÍDO BASE ÁGUA"

(51) Int. Cl.: A01N 57/20; A01N 35/02; A01N 43/76; A01N 43/90; A01P 1/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 24/07/2007 US 60/951,614.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): BEI YIN; JINGJUN YANG; PIERRE MARIE LENOIR.

(86) Pedido PCT: PCT US2008070651 de 21/07/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/015088 de 29/01/2009

(85) Data da Fase Nacional: 20/01/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA E FORMULAÇÃO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA A presente invenção provê métodos e formulações para reduzir ou inibir o aumento na concentração de micróbios em um fluido base água. Os métodos e formulações da presente invenção usam um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de tetraquis (hidroximetil) fosfônio, sais de C1 -C3 alquil e alquênitris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil) fosfina . Os métodos e formulações da presente invenção poderão ser úteis no tratamento de águas contaminadas com bactérias aeróbicas e anaeróbicas em campos de petróleo, campos de gás natural, e outras aplicações industriais.

"MÉTODO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA E FORMULAÇÃO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA".

5 Campo da invenção

A presente invenção refere-se geralmente a biocidas. A presente invenção refere-se mais particularmente a misturas biocidas de compostos de oxazolidina e compostos de fósforo substituídos com hidroximetila, e a métodos para usá-los.

10 Antecedentes da invenção

Proteger fluidos base água (p.ex., em sistemas de injeção e produção) de contaminação microbiana é vital para a eficiência e o sucesso de qualquer operação de produção de petróleo ou gás natural. A atividade metabólica de microorganismos poderá causar uma corrosão microbiologicamente influenciada (MIC) em superfícies metálicas de equipamentos e causar a degradação de aditivos poliméricos. Biopelículas formadas tanto de bactérias aeróbicas quanto anaeróbicas poderão fisicamente obstruir tubulações de petróleo e gases e sistemas de purificação de águas, bem como reduzir a eficiência de bombas e sistemas de transferência de calor. Ademais, certas bactérias anaeróbicas, conhecidas como bactérias redutoras de sulfato, poderão reduzir sulfatos para produzir sulfeto de hidrogênio, que poderá azedar petróleo e gases, corroer tubulações e tanques de armazenamento e causar depósitos de sulfeto de ferro. A contaminação microbiana poderá ocorrer em outros locais ao longo do campo de petróleo ou gás natural durante operações de produção de petróleo ou gases. Por exemplo, apesar de bactérias aeróbicas e anaeróbicas coexistirem em muitos ambientes, bactérias aeróbicas são mais frequentemente encontradas de topo (i.é., próximo da superfície) em águas de injeção, águas produzidas e fluidos funcionais base água tais como lamas de perfuração, fluidos de complementação ("completion") ou

de retrabalho ("workover"), fluidos de estimulação e fluidos de fraturamento. As bactérias anaeróbicas, por outro lado, são mais comumente encontradas dentro das perfurações (i.é, no subsolo) em reservatórios de petróleo e gás, próximo de áreas de perfuração, em fluidos produzidos, em torres de desaeração, em tubulações de transmissão, e nos fundos de água de tanques de armazenamento de petróleo e gás.

A contaminação biológica é a complicação principal em muitos outros processos e sistemas industriais. Águas de polpa e papel, águas de resfriamento (p.ex., em torres de resfriamento), águas de caldeiras, águas de processos industriais, águas de lastro, águas servidas, fluidos de usinagem, pastas base água, compostos de tinta ou de junta de fita, produtos domésticos e produtos para cuidado pessoal base água, fluidos base água de polpa ou papel, látices, tintas, revestimentos, e sistemas de purificação e tratamento d'água e componentes destes são todos vulneráveis à contaminação por bactérias aeróbicas e anaeróbicas.

Sumário da invenção

Biocidas são comumente usados para controlar o crescimento de microorganismos em sistemas aquosos. Entretanto, muitos não são totalmente eficazes em controlar todos os tipos de crescimentos bacterianos e alguns são incompatíveis com outros aditivos para tratamento de águas. Os inventores determinaram que persiste uma necessidade de métodos de tratamentos e formulações biocidas tendo eficiência maior relativamente a sistemas atuais.

Um aspecto da invenção é um método para reduzir ou inibir o aumento da concentração de micróbios em um fluido ou em um sistema usando um fluido base água, o método compreendendo contatar o fluido ou sistema usado com um fluido base água com um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de

tetraquis(hidroximetil)fosfônio, sais de C_1 - C_3 alquil- e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil)fosfina.

Um outro aspecto da invenção é uma formulação para
5 reduzir ou inibir o aumento da concentração de micróbios em um fluido base água ou um sistema usado com um fluido base água, a formulação compreendendo um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de
10 tetraquis(hidroximetil) fosfônio, sais de C_1 - C_3 alquil e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil)fosfina.

A presente invenção é capaz de prover um número de vantagens relativamente à técnica anterior. Por exemplo,
15 o uso de ambos um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila poderá inesperadamente maximizar a sinergia entre os dois componentes em uma ampla faixa de aplicações. Os métodos de formulações da presente invenção poderão ser usados
20 com cargas de biocida relativamente baixas, reduzindo custos, odores, exposição de operários e efeitos ambientais. Em certas concretizações da invenção, o tratamento biocida poderá ser realizado na ausência de um sal de amônio quaternário e, daí, permite o uso
25 desimpedido de polímeros aniônicos para a floculação e purificação. Características e vantagens adicionais da invenção serão apresentadas na descrição detalhada que segue e ficarão prontamente aparentes àqueles entendidos no assunto a partir da invenção ou reconhecidos
30 praticando a invenção conforme descrita na descrição escrita e reivindicações aqui, bem como nos desenhos apensos.

Deverá ser entendido que ambas a descrição geral acima e a descrição detalhada a seguir são meramente
35 exemplificativas da invenção, e são pretendidas para prover uma visão geral ou estrutura para o entendimento da natureza e o caráter da invenção conforme ela é

reivindicada.

Descrição detalhada da invenção

Um aspecto da invenção é um método para reduzir ou inibir o aumento da concentração de micróbios em um fluido ou em um sistema usado com um fluido base água, o método compreendendo contatar o fluido ou sistema base água com um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, sais de C₁-C₃ alquil- e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil) fosfina. Conforme descrito em mais detalhe abaixo, os inventores inesperadamente descobriram que o uso de compostos de fósforo substituídos com hidroximetila e compostos de oxazolidina em conjunto poderão prover melhor atividade biocida que o uso de qualquer um destes individualmente.

Fluidos base água tratáveis usando os métodos da presente invenção poderão ser encontrados em muitas formas. Por exemplo, o fluido base água poderá existir como um volume de água ou uma solução aquosa. Alternativamente, o fluido base água poderá ser uma pasta ou suspensão, ou poderá ser uma fração líquida de uma lama, polpa, ou outro sistema de fases mistas. Conforme aquele entendido no assunto irá apreciar, os fluidos base água tratáveis de acordo com a presente invenção poderão incluir outras substâncias, tais como polímeros, desemulsificantes, inibidores de corrosão, inibidores de escamação, e/ou tensoativos. Dependendo da aplicação, os fluidos base água também poderão incluir outras substâncias apropriadas, tais como espessantes (p.ex., argilas, polímeros), sais, substâncias aumentadoras de densidade (p.ex., barita), lubrificantes e modificadores de viscosidade. Semelhantemente, sistemas usados com fluidos base água assumem muitas formas, e incluem, por exemplo, sistemas usados em purificação de água, produção e transmissão de petróleo e gás natural, fabricação de polpa e papel, usinagem, aquecimento e resfriamento,

armazenamento, e processos de lavagem e enxague.

Em uma concretização da invenção, o composto de oxazolidina é uma oxazolidina monocíclica, oxazolidina bicíclica, bisoxazolidina, ou polioxazolidina, cada uma das quais sendo opcionalmente substituída com alquila C₁-C₆, alcóxi C₁-C₆, ou hidroxí(alquila C₁-C₆).

Em uma concretização, o composto de oxazolidina é uma oxazolidina monocíclica tal como 4,4-dimetiloxazolidina.

A 4,4-dimetiloxazolidina está comercialmente disponível como uma solução a 78% p/p em água da The Dow Chemical Company como BIOBAN^{MR} CS-1135. Em uma outra

concretização, o composto de oxazolidina é uma oxazolidina bicíclica. Por exemplo, o composto de oxazolidina poderá ser um 1-aza-3,7-biciclo[3.3.0]octano

opcionalmente substituído com alquila C₁-C₆, alcóxi C₁-C₆, ou hidroxí(alquila C₁-C₆), tal como 7-etilbiciclooxazolidina (5-etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano), 5-hidroximetoximetil-1-aza-3,7-

dioxabicyclo[3.3.0]octano e 5-hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano. A 7-etil-biciclooxazolidina

está comercialmente disponível com 97% de pureza (restante água) da The Dow Chemical Company como BIOBAN^{MR} CS-1246, e 5-hidroximetil e 5-hidroximetoximetil-1-aza-3,7[3.3.0]octano estão comercialmente disponíveis como

NUOSEPT[®] da International Specialty Products. Em uma outra concretização da invenção, o composto de oxazolidina é uma bisoxazolidina. Por exemplo, a

bisoxazolidina N,N-metilenobis(5-metil-oxazolidina) está comercialmente disponível com 90-100% de pureza da

Halliburton como STARCIDE[®]. Em outras concretizações da invenção, o composto de oxazolidina é uma

polioxazolidina. Evidentemente que mais que um composto de oxazolidina poderão ser combinados para uso na presente invenção, em tal caso razões e concentrações

sendo calculadas usando o peso total de todos os compostos de oxazolidina.

Compostos de fósforo substituídos com hidroximetila

também estão geralmente comercialmente disponíveis tanto na forma não dissolvida quanto como soluções aquosas. Em uma concretização da invenção, o composto de fósforo substituído com hidroximetila é um sal de tetraquis(hidroximetil)fosfônio. Por exemplo, o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderá ser sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio (THPS). O THPS está comercialmente disponível da The Dow Chemical Company como AQUICAR^{MR} THPS 75, uma solução a 75% e água.

5 Outros sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, tais como o cloreto de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, também poderão ser usados. Em outras concretizações da invenção, o composto de fósforo substituído com hidroximetila é um alquila C₁-C₃ e um sal de alqueniltris(hidroximetil)fosfônio ou tris(hidroximetil)fosfina. Evidentemente que mais que um dos compostos de fósforo substituídos com hidroximetila apresentados poderão ser combinados para uso na presente invenção, em tais casos razões e concentrações sendo calculadas usando o peso total de

10 todos os compostos de fósforo substituído com hidroximetila.

Em uma concretização da invenção, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina é na faixa de cerca de 50:1 a 1:50. Em certas concretizações da invenção, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina é na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 1:10. Por exemplo, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina poderá ser na faixa de cerca de 5:1 a cerca de 1:1, ou na faixa de cerca de 1:5 a cerca de 1:10. As proporções discutidas aqui são em peso/peso, salvo observação em contrário. Os métodos da presente invenção poderão ser usados em uma variedade de aplicações para

30 tratar uma ampla variedade de fluidos base água, tais como águas de campos de petróleo ou campos de gás natural ou componentes dos fluidos funcionais (p.ex., lamas de

35

perfuração, fluidos de complementação e retrabalho, fluidos de estimulação, fluidos de compactação, fluidos de fraturamento, fluidos de hidroensaios), água e pastas de polpa e papel, água de resfriamento, água de caldeira, 5 água de processo industrial, água de lastro, águas servidas, fluidos de usinagem, óleo de hidrocarbonetos e gás natural, pastas base água, composto de tinta e juntas de fita, produtos domésticos e produtos de uso pessoal base água, látices, tintas e revestimentos. Conforme 10 usado aqui, "base água" inclui óleos de hidrocarbonetos e gás natural que possam ter uma fase aquosa associada com as mesmas. Os métodos da presente invenção poderão ser especialmente úteis para tratar águas de campos de petróleo e campos de gás natural e fluidos funcionais, 15 sistemas de transmissão e armazenamento de óleo e gás. Os métodos da presente invenção também poderão ser usados com fluidos base água, tais como aqueles usados em aquecimento, resfriamento, produção de petróleo e gás natural, produção de papel. Os métodos da presente 20 invenção também poderão ser usados pra controlar bactérias e evitar bioincrustações em sistemas de purificação de água, tais como aqueles usando membranas de osmose reversa, membranas de microfiltração, ou ultrafiltração, filtração em múltiplos meios, filtração 25 em carbono ativado, troca iônica e eletrodionização.

Em uma concretização da invenção, os micróbios são bactérias anaeróbicas. Em certas concretizações da invenção, bactérias aeróbicas são tratadas usando uma razão em peso de composto de fósforo substituído com 30 hidroximetila para composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50. Estas proporções poderão ser úteis em reduzir e/ou manter concentrações microbianas em fluidos e sistemas base água onde bactérias aeróbicas forem dominantes, tal como em águas 35 de topo ou superficiais em campos de petróleo e gás natural, componentes de lamas de perfuração de campos de petróleo e gás, fluidos de complementação e retrabalho

base água, fluidos de estimulação, fluidos de compactação, fluidos de fraturamento base água, compostos de tinta ou de junta de fita, produtos domésticos e produtos para cuidado pessoal base água, látices, tintas, 5 revestimentos, fluidos base água de usinagem, água de lastro, sistemas de processamento ou fluidos base água de polpa ou papel, e outros sistemas abertos e fluidos base água nos mesmos.

De acordo com uma outra concretização da invenção, os 10 micróbios são bactérias anaeróbicas. Em certas concretizações da invenção, as bactérias anaeróbicas são tratadas usando um razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50.

15 Estas razões poderão ser úteis em reduzir e/ou manter concentrações microbianas em fluidos e sistemas base água nos quais bactérias anaeróbicas sejam dominantes, tal como uma água de injeção e fluidos em reservatórios de petróleo e gás natural, águas e fluidos produzidos em 20 operações de produção de petróleo e gás, tanques de armazenamento de petróleo e gás ou fluidos base água nos mesmos, torres de desaeração ou fluidos base água nos mesmos, tubulações de transmissão ou fluidos base água nos mesmos, sistemas de processamento de polpa ou papel e 25 fluidos base água associados com os mesmos, água de lastro, sistemas de tratamento de águas servidas e fluidos base água nos mesmos, e sistemas fechados e partes inferiores de sistemas abertos e fluidos base água nos mesmos.

30 Aquele entendido no assunto poderá selecionar concentrações de trabalho finais de composto de oxazolidina e de composto de fósforo substituído com hidroximetila necessárias para prover o desejado efeito antimicrobiano. Por exemplo, de acordo com uma 35 concretização da invenção, a concentração combinada de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila no fluido ou sistema base água será na

faixa de cerca de 5 ppm a cerca de 3500 ppm. A concentração combinada de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila no fluido ou sistema base água será na faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 500 ppm. Em certas concretizações da invenção, a concentração combinada de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila no fluido ou sistema base água será na faixa de cerca de 50 ppm a cerca de 200 ppm, ou na faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 100 ppm. Em outras concretizações da invenção, a concentração combinada de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila no fluido ou sistema base água poderá ser na faixa de cerca de 1 ppm a cerca de 20000 ppm.

De acordo com uma concretização da invenção, durante o tempo de contato o fluido ou sistema base água estará substancialmente livre de compostos de amônio quaternário. Por exemplo, o fluido ou sistema base água poderá ter menos que 100 propileno, menos que 25 ppm, menos que 5 ppm, ou até menos que 1 ppm. Os inventores descobriram proporções de composto de fósforo substituído com hidroximetila e composto de oxazolidina que provêm eficiência biocida sem o uso de compostos de amônio quaternário. Daí, nesta concretização da invenção, o fluido base água poderá conter pelo menos um polímero (aniônico, catiônico ou não iônico), um desemulsificante, um inibidor de corrosão, um inibidor de escamação e/ou um tensoativo sem sofrer uma redução na eficácia devido à presença de (p.ex., através de precipitação por) espécie de amônio quaternário.

Em certas concretizações da invenção, durante a etapa de contatar o fluido ou sistema base água estará substancialmente livre de adutos entre formaldeído e glicol alifático C₂-C₆ ou (mono alquil C₁-C₄ éter) glicol alifático C₂-C₆. Por exemplo, o fluido base água poderá ter uma concentração de adutos entre formaldeído e glicol alifático C₂-C₆ ou (mono alquil C₁-C₄ éter) glicol

alifático C₂-C₆ de menos que cerca de 100 ppm, menos que 25 ppm, menos que 5 ppm, ou até menos que 1 ppm.

Em certas concretizações da invenção, o método inclui contatar o fluido ou sistema base água com pelo menos um biocida adicional. Aquele entendido no assunto escolherá a identidade e a concentração do biocida adicional com base na aplicação particular pretendida. Biocidas adicionais adequados incluem, por exemplo, 2,2-dibromo-2-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (bronopol), 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), tris(hidroximetil)nitrometano, cloreto de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantano, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, acetato de 2,6-dimetil-m-dioxan-4-ol e o-ftalaldeído.

Em algumas concretizações da invenção, o fluido ou sistema base água é contatado com o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila segundo mais do que uma razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina. Por exemplo, em uma concretização da invenção o composto de fósforo substituído com hidroximetila é contatado com o composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50; e também contatado a uma segunda razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50, na qual a primeira razão é diferente da segunda razão. O contatar na primeira razão poderá ser realizado antes de contatar na segunda razão. Alternativamente, o contatar na segunda razão poderá ser realizado antes de contatar na primeira razão. Os métodos de acordo com estas concretizações da invenção poderão ser usados para reduzir ou evitar contaminações microbianas em um fluido ou sistema base água ao longo do tempo. Conforme aquele entendido no assunto apreciará, à medida que um fluido base água se desloca através de um sistema ou processo, ou à medida que o processo ocorrendo em um sistema

evolva, ele poderá estar sujeito a contaminação por diferentes tipos de micróbios. Por exemplo, em uma posição ou tempo onde o fluido ou sistema base água corre risco de contaminação por micróbios aeróbicos, ele poderá

5 ser contatado a uma primeira razão na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50. De maneira semelhante, em uma posição ou tempo em um sistema ou processo em uma posição ou tempo onde o fluido ou sistema base água corre risco de contaminação por micróbios anaeróbicos, ele poderá ser

10 contatado a uma segunda razão na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50. Por exemplo, água ou um fluido funcional é frequentemente injetado para baixo em uma perfuração para dentro de um poço de petróleo ou gás para aumentar a produtividade do poço de petróleo ou gás. A água ou o

15 fluido funcional poderá inicialmente ser contatada(o) a uma primeira razão de maneira alcançar melhor controle de micróbios aeróbicos. Em um ponto mais tarde, por exemplo quando água fresca entra em uma torre de desaeração e/ou imediatamente antes da água ou fluido funcional ser

20 injetada(o) furo abaixo, esta(e) poderá ser contatada(o) a uma segunda razão de maneira a obter e manter melhor controle de micróbios anaeróbicos em torres de desaeração e/ou em áreas tubulação abaixo. Em poços em fase de "azedamento" (sulfetação) ("souring wells"), fluidos

25 produzidos poderão primeiro ser tratados a uma razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina de maneira a reduzir bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato e sulfeto de hidrogênio. Após a separação de petróleo/gás/água, a água produzida

30 poderá ser tratada com uma outra razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina antes de liberar ou reinjetar de maneira a melhor controlar micróbios aeróbicos.

O contatar poderá ser realizado de muitas maneiras

35 diferentes, dependendo de fatores tais como o tipo de fluido ou sistema base água sendo tratado e da sua localização em uma produção de petróleo ou gás ou outro

sistema ou processo industrial. Por exemplo, o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderão ser adicionados ao fluido ou sistema base água substancialmente o mesmo tempo. Por exemplo, o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderão ser providos como uma mistura na razão desejada que é adicionada ao fluido ou sistema base água. Alternativamente, o composto de oxazolidina poderá ser adicionado ao fluido ou sistema base água substancialmente ao mesmo tempo adicionando um após o outro com pouco retardo (i.é, 3 minutos ou menos) entre adições. Em outras concretizações da invenção, o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila são adicionados ao fluido ou sistema base água em tempos diferentes (i.é, com um retardo de mais que 3 minutos). Nessas concretizações da invenção, os componentes composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila são adicionados de maneira a produzir após a adição a concentração e a razão finais desejadas no fluido ou sistema base água. O composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderão ser adicionados em uma única dose ("carga") a um reservatório, tubulação, ou outra parte de um sistema, ou poderão ser adicionados em conjunto através de diversas cargas. O composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderão alternativamente ser adicionados continuamente ao fluido ou sistema base água de maneira a manter desejadas concentração e razão de componentes. Quando o método for usado com um sistema, os componentes do sistema poderão ser contatados com o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila em um estado montado e/ou operacional. Os componentes do sistema também poderão ser contatados com o composto de oxazolidina em um banho ou sistema de circulação de fluido separado. Por exemplo, em métodos da invenção

usados para tratar um sistema de purificação de água, o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderão ser bombeados através de todo o sistema (p.ex., adicionando-os à água de alimentação enquanto o sistema estiver em linha). Um único componente de sistema (p.ex., uma membrana) também poderá ser isolado ou removido e separadamente tratado com o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila fora de linha em um tanque de alimentação.

Outro aspecto da invenção é uma formulação para reduzir ou inibir um aumento na concentração de micróbios em um fluido base água ou em um sistema usado com um fluido base água. A formulação inclui um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, sais de C₁-C₃ alquil e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil)fosfina. A razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina é na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50. Por exemplo, conforme descrito acima com relação aos métodos, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina será na faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1:20, ou na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:5. Quando o composto de oxazolidina for 4,4-dimetoxazolidina, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila será, por exemplo, na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:5. Quando o composto de oxazolidina for 7-etilbiciclooxazolidina, a razão em peso de composto de fósforo substituído com hidroximetila será, por exemplo, na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 1:15.

A formulação poderá ter uma ampla variedade de concentrações globais de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila. Em

certas concretizações da invenção, a concentração total de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila na formulação é na faixa de cerca de 0,1% p/p a cerca de 99% p/p. Por exemplo, a

5 concentração total de composto de oxazolidina e composto de fósforo substituído com hidroximetila na formulação poderá ser na faixa de cerca de 0,1% p/p a cerca de 98% p/p na faixa de cerca de 15% p/p a cerca de 90% p/p. Durante a dosagem do sistema aquoso sendo tratado, o

10 usuário poderá diluir formulações concentradas a concentrações de uso final mais apropriadas para uma aplicação em particular (p.ex., na faixa de cerca de 1 a cerca de 3500 ppm; 5 ppm a cerca de 1500 ppm; na faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 500 ppm, na faixa de cerca de

15 50 a cerca de 200 ppm; ou na faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 100 ppm).

Em certas concretizações da invenção, a formulação também inclui água. Por exemplo, a concentração de água da formulação poderá ser na faixa de cerca de 1% p/p a cerca

20 de 99% p/p; na faixa de cerca de 5% p/p a cerca de 95% p/p; ou na faixa de cerca de 50% p/p a cerca de 85% p/p. Evidentemente que outros solventes, tais como álcoois, glicóis, glicol éteres e ésteres inferiores e dimetilformamida, poderão ser usados nas formulações da

25 presente invenção adicionalmente a ou em lugar da água.

As formulações da presente invenção poderão ser preparadas usando métodos padrões nas técnicas de formulações. Por exemplo, será frequentemente conveniente simplesmente misturar soluções aquosas concentradas

30 comercialmente disponíveis (tais como soluções BIOBAN^{MR} CS-1135 ou BIOBAN^{MR} CS-1246 para o composto de oxazolidina, e AQUCAR^{MR} THPS para o composto de fósforo substituído com hidroximetila) em proporções apropriadas para produzir as desejadas proporções. Outros aditivos

35 poderão ser adicionados para adicionalmente diluir a formulação até uma desejada concentração total.

Em uma concretização da invenção, o composto de fósforo

substituído com hidroximetila é um sal de tetraquis(hidroximetil)fosfônio. Por exemplo, o composto de fósforo substituído com hidroximetila poderá ser sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio. Evidentemente
5 que outros sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, tais como cloreto de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, também poderão ser usados.

Em certas concretizações da invenção, a formulação incluirá pelo menos um biocida adicional. Aquele
10 entendido no assunto poderá selecionar a identidade e a concentração do biocida adicional com base na aplicação em particular pretendida. Biocidas adicionais adequados incluem, por exemplo, 2,2-dibromo-2-nitrilopropionamida (DBNPA), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (bronopol), 2-
15 metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), tris(hidroximetil)nitrometano, cloreto de 1-(3-cloroalil)3,5,7-triaza-1-azonia-adamantano, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, acetato de 2,6-dimetil-m-dioxan-4-ol e o-ftalaldeído.

Em certas concretizações da invenção, a formulação é
20 livre ou substancialmente livre de compostos de amônio quaternário. Por exemplo, a formulação poderá conter menos que 10% p/p, menos que 1% p/p, ou ainda menos que cerca de 0,25% p/p de compostos de amônio quaternário. Conforme descrito acima, compostos de amônio quaternário
25 poderão ser desfavorecidos quando aditivos tais como polímeros aniônicos, desemulsificantes, inibidores de corrosão e/ou tensoativos também puderem ser usados. Consequentemente, nesta concretização da invenção, a formulação poderá incluir pelo menos um polímero
30 carregado ou descarregado, um desemulsificante, um inibidor de corrosão e/ou tensoativo. Evidentemente que, em outras concretizações da invenção, a formulação poderá incluir um composto de amônio quaternário.

Em certas concretizações da invenção, a formulação estará
35 substancialmente livre de adutos entre formaldeído e glicol alifático C₂-C₆ ou (mono alquil C₁-C₄ éter) glicol alifático C₂-C₆. Por exemplo, a formulação poderá ter

menos que 10% p/p, menos que 1% p/p, ou até menos que 0,25% p/p de adutos entre formaldeído e glicol alifático C₂-C₆ ou (mono alquil C₁-C₄ éter) glicol alifático C₂-C₆.

As formulações da presente invenção poderão incluir outras substâncias, dependendo da aplicação final. Entretanto, em uma concretização da invenção as formulações consistirão essencialmente do composto de oxazolidina, o composto de fósforo substituído com hidroximetila, e água.

- Outros aspectos da invenção incluem concretizações que combinem uma ou mais das concretizações descritas acima. Por exemplo, uma concretização descrita acima usa THPS como o composto de fósforo substituído com hidroximetila, e outra concretização descrita acima o sistema sendo tratado estará substancialmente livre de compostos de amônio quaternário.

- Os métodos e formulações da presente invenção poderão ser adaptados para uso em muitas aplicações. Por exemplo, os métodos de formulações da presente invenção poderão ser usados em muitas fases da produção, transmissão e armazenamento de petróleo e gás natural, tanto superficialmente quanto perfuração abaixo, tal como em torres de desaeração, tanques de armazenamento, água de injeção, água de produção, operações de limpeza, lamas de perfuração, fluidos de complementação e retrabalho, fluidos de estimulação, fluidos de fraturamento, e fluidos de hidroteste. Os métodos e formulações poderão ser usados em processos e sistemas de tratamento e purificação de água, por exemplo, para tratar membranas e outros componentes do sistema que sejam suscetíveis a incrustações. Os métodos e formulações também poderão ser usados na produção de papel e polpa, desinfecção de águas de lastro, e outros processos industriais. Os métodos e formulações poderão ajudar em evitar contaminação microbiana de fluidos e sistemas base água usados em processos de resfriamento e aquecimento. Os métodos e formulações também poderão ser usados para evitar a

contaminação microbiana de uma pasta base água, um composto de tinta ou de junta de fita, produtos domésticos base água ou produtos para cuidado pessoal um látex, uma tinta e revestimentos. Evidentemente que
 5 métodos e formulações da presente invenção também poderão ser usados em outros processos e equipamentos não mencionados especificamente aqui.

EXEMPLOS

Exemplo 1 - Atividade de 4,4-dimetiloxazolidina e THPS

10 Contra Diversos Tipos de Bactérias

Uma solução de NaCl a 0,85% estéril é contaminada com inóculos bacterianos a concentrações bacterianas finais de $\sim 10^7$ CFU/,L. No dia zero, ou o composto de oxazolidina (BIOBAN^{MR} CS-1135, 4,4-dimetiloxazolidina a 78% em água,
 15 The Dow Chemical Company, ou BIOBAN^{MR} CS-1246, etilbiciclooxazolidina a 97,5% em água, The Dow Chemical Company), THPS (AQUCAR^{MR} THPS 75, THPS a 75% em água, The Dow Chemical Company), ou uma combinação de oxazolidina e THPS é adicionada e a solução é bem misturada para prover
 20 uma concentração final desejada. A solução é então incubada a 37°C durante 3 horas. O número de bactérias vivas na solução após tratamento de 3 horas é determinado usando um método de diluição em série.

O protocolo de ensaio descrito acima é usado para cepas
 25 padrão de *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 8308, *Bacillus subtilis* ATCC 8473, *Escherichia coli* ATCC 11229. A tabela 1 mostra as concentrações médias necessárias para alcançar pelo menos uma redução bacteriana de 3 log em 1 hora para quatro
 30 bactérias (tratamento individual ou a uma razão 1:1 de THPS para 4,4-dimetiloxazolidina).

Tabela 1

Biocidas		Concentração requerida para alcançar pelo menos 3 log de redução bacteriana em uma hora (ppm, ativos)
THPS isoladamente		44,49
Mistura à razão de 1:1 (peso ativos)	THPS	17,24
	4,4-dimetil-oxazolidina	17,24
4,4-dimetil-oxazolidina isoladamente		272,04

O protocolo usado para ensaios contra bactérias redutoras de sulfato (SRB) isoladas em campos de petróleo/gás é realizado conforme descrito acima, mas sob ambiente anaeróbico (câmara anaeróbica Bactron IIII0 e usando uma solução de sal estéril desaerada. (1,2490 g de NaCl, 2,9290 g de NaHCO₃, 0,1910 g de Na₂CO₃, 0,0060 g de Na₂SO₄, 0 033 g de CaCl₂, e 0,0590 g de HgCl₂.6H₂O em 1 L de água ao invés de solução de NaCl a 0,85%. A tabela 2 mostra as concentrações médias necessárias para alcançar as concentrações médias necessárias para alcançar pelo menos 3 log de redução bacteriana em 1 hora para bactérias redutoras de sulfato isoladas de poços de petróleo/gás (tratamento isoladamente ou em proporções de 1:2 e 1:5 de THPS e 4,4-dimetil-oxazolidina).

Tabela 2

Biocidas		Concentração requerida para alcançar pelo menos 3 log de redução bacteriana em uma hora (ppm, ativos)
THPS isoladamente		33,35
4,4-dimetil-oxazolidina isoladamente		1000
Mistura à razão de 1:2 (peso ativos)	THPS	18,54
	4,4-dimetil-oxazolidina	37,08
Mistura à razão de 1:5 (peso ativos)	THPS	14,83
	4,4-dimetil-oxazolidina	74,16

Exemplo 2 - Atividade de 7-etil-biciclooxazolidina, e THPS contra diversas bactérias

O protocolo de ensaio descrito no exemplo 1 foi usado para bactérias aeróbicas e bactérias redutoras de sulfato anaeróbicas. A tabela 3 mostra as concentrações médias necessárias para alcançar pelo menos 3 log de redução bacteriana em 1 hora e para bactérias aeróbicas padrões e para bactérias redutoras de sulfato isoladas em campos de petróleo/gás (tratamento com mistura de THPS/7-etil-biciclooxazolidina, THPS individualmente, ou 7-etil-biciclooxazolidina individualmente.

10

Tabela 3

Biocidas		Concentração requerida para alcançar pelo menos 3 log de redução bacteriana em uma hora (ppm, ativos)	
		Bactérias aeróbicas padrões	Bactérias anaeróbicas SBR de campos
THPS individualmente		44,49	33,35
7-etil-biciclooxazolidina individualmente		272,04	>1000
Mist. à razão em 1:5 (peso de ativos)	THPS	13,75	14,83
	7-etil-biciclo-oxazolidina	68,71	74,16

Ficará aparente àqueles entendidos no assunto que diversas variações e modificações poderão ser feitas à presente invenção sem partir da abrangência da invenção. Daí, pretende-se a presente invenção cubra as modificações e variações desta invenção contanto que caiam dentro da abrangência das reivindicações apenas e seus equivalentes.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Método para reduzir ou inibir o aumento da concentração de micróbios em um fluido base água, caracterizado pelo fato de compreender:
- 5 contatar o fluido base água com um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, sais de C₁-C₃ alquil e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil)
- 10 fosfina.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o composto de oxazolidina ser 4,4-dimetil-oxazolidina ou 7-etil-biiclooxazolidina.
3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
- 15 pelo fato de a razão em peso do composto de fósforo substituído com hidroximetila para o composto de oxazolidina ser na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:5.
4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o fluido base água ser uma água ou fluido de
- 20 poço de petróleo ou de gás natural, um óleo de hidrocarbonetos e gás, uma água ou pasta de polpa ou papel, uma água de resfriamento, uma água de caldeira, uma água de processo industrial, uma água de lastro, uma água servida, um fluido de usinagem, uma pasta base água,
- 25 um composto de tinta e junta de fita, um produto doméstico base água, um produto para cuidado pessoal, um látex, uma tinta, um revestimento, ou um sistema usado com estes.
5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
- 30 pelo fato de a concentração combinada do composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila no fluido base água ser na faixa de cerca de 10 ppm a cerca de 500 ppm.
6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
- 35 pelo fato de o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila serem adicionados ao fluido base água substancialmente ao mesmo tempo.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o contatar compreender:

contatar o fluido base água com o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila a
5 uma primeira razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50; e

contatar o fluido base água com o composto de oxazolidina e o composto de fósforo substituído com hidroximetila a
10 uma segunda razão de composto de fósforo substituído com hidroximetila para composto de oxazolidina na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 1:50, sendo que a primeira razão é diferente da segunda razão.

8. Formulação para reduzir ou inibir o aumento da
15 concentração de micróbios em um fluido base água, ou um sistema usado com um fluido base água, caracterizada pelo fato de a formulação compreendendo um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de
20 tetraquis(hidroximetil) fosfônio, sais de C₁-C₃ alquil e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil) fosfina.

9. Formulação, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o composto de oxazolidina ser
25 4,4-dimetil-oxazolidina ou 7-etil-biiclooxazolidina.

10. Formulação, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a razão em peso do composto de fósforo substituído com hidroximetila para o composto de oxazolidina ser na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:5.

RESUMO

"MÉTODO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA E FORMULAÇÃO PARA REDUZIR OU INIBIR O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE MICRÓBIOS EM UM FLUIDO BASE ÁGUA".

A presente invenção provê métodos e formulações para reduzir ou inibir o aumento na concentração de micróbios em um fluido base água. Os métodos e formulações da presente invenção usam um composto de oxazolidina e um composto de fósforo substituído com hidroximetila selecionado do grupo consistindo de sais de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, sais de C₁-C₃ alquil e alqueniltris(hidroximetil)fosfônio e tris(hidroximetil)fosfina. Os métodos e formulações da presente invenção poderão ser úteis no tratamento de águas contaminadas com bactérias aeróbicas e anaeróbicas em campos de petróleo, campos de gás natural, e outras aplicações industriais.